

Potenciais de Redução $Ru^{3+/2+}$ em Nitrosilos de Rutênio com Polipiridina.

Zenis Novais da Rocha^{a,b}(PQ), Mario Sergio Pereira Marchesi^a(PG), Elia Tfouni^c, (PQ) and Roberto Santana da Silva^{a,c}(PQ)* zenis@ufba.br

^aFaculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. ^bUniversidade Federal da Bahia -Instituto de Química. Salvador-Ba. 40170-290. ^cDepartamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP.

Palavras Chave: rutênio, nitrosilos complexos, óxido nítrico.

Introdução

A importância do NO nos mamíferos é hoje um fato bem estabelecido,¹ e estimulou intenso interesse na química, eletroquímica, fotoquímica e bioquímica do NO e seus complexos metálicos.² Em nitrosilos de rutênio, têm sido relatados potenciais de redução $NO^{+/0}$ e $NO^{0/-}$, enquanto apenas em um único complexo foi atribuído um potencial $Ru^{3+/2+}$. Neste trabalho descrevemos os potenciais $Ru^{3+/2+}$ de *cis*- $[Ru^{II}(NO)(bpy)_2L]$ e uma análise relacionando os parâmetros do ligante com os potenciais $Ru^{3+/2+}$ e $NO^{+/0}$ nessa série utilizando os parâmetros eletroquímicos dos ligantes (E_L) de Lever³.

Resultados e Discussão

Os complexos em estudos apresentam a formulação *cis*- $[Ru(NO)L(bpy)_2]^{n+}$ ($L=NO_2^-$, 4-pic, py, 4-acpy e Cl⁻) e a figura 1 mostra o voltamograma de pulso diferencial, em hidrofurano, desses compostos. Os valores da ΣE_L , $E_{pc} Ru^{3+/2+}$ and $E_{pc} NO^{+/0}$ for *cis*- $[Ru^{II}(NO)(bpy)_2L]$ se encontram na tabela 1. Os potenciais relativos a $NO^{+/0}$ variam de 0,28 a 0,89, enquanto os de $Ru^{3+/2+}$ são cerca de 0,8 V maiores. O potenciais $Ru^{3+/2+}$ em hidrofurano, para o *cis*- $[Ru^{II}(NO)(bpy)_2Cl]$, é 1,5 V menor do que o medido em SO_2 líquido⁴.

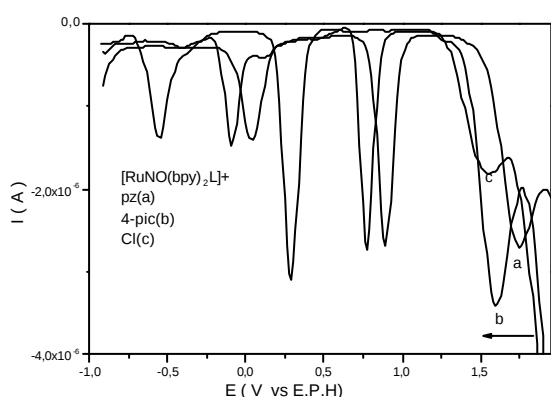


Figura 1- Voltamograma de pulso diferencial do *cis*- $[Ru(NO)(bpy)_2L]^{n+}$ ($L = pz(a)$, 4-pic(b); ou Cl(c)) em tetrahidrofurano.

A fim de entender as diferentes contribuições nos níveis energéticos dos orbitais moleculares LUMO e HOMO na série $[Ru^{II}(NO)(bpy)_2L]$, foi correlacionada a alteração de potencial de redução centrado no íon metálico e no nitrosil com o parâmetro eletroquímico do ligante (ΣE_L), através da equação ($E_{obs} = S[\Sigma E_L(L)] + I$), em que S e I , correspondem ao coeficiente angular e à intersecção da curva de E_{obs} ($E_{Ru^{III/II}}$ and $E_{NO^{+/0}}$) vs $E_L(L)$. Os potenciais de redução do Ru e do NO^+ obedecem a uma função linear com coeficiente de correlação de 0,99 e S_M (correlação com $E_{Ru^{III/II}}$) e S_L (correlação com $E_{NO^{+/0}}$) de 1,04 e I_M e I_L de 0,32 e -0,55.

Os valores iguais de S indicam que a transferência de carga da bpy e L , através do NO^+ para o $Ru(II)$ ou o oposto são iguais. Por outro lado, o maior valor de I_M indica uma contribuição significativa do rutênio para o nível do orbital HOMO. Verifica-se ainda uma linearidade ao correlacionar os valores de potenciais do $Ru^{III/II}$ com $NO^{+/0}$.

Tabela 1. Dados eletroquímicos para os complexos *cis*- $[Ru(NO)(bpy)_2L]^n$

L	ΣE_L (V. vs.E.P.H)	$E_{pc} Ru^{3+/2+}$	$E_{pc} NO^{+/0}$
Cl	0.8	1.50	0,28
NO_2	1.06	1,42	0,57
4-pic	1.27	1,62	0,76
py	1.29	1,66	0,79
4-acpy	1.34	1,72	0,84
pz	1.37	1,74	0,89

Conclusões

Os potenciais $NO^{+/0}$ de *cis*- $[Ru(NO)(bpy)_2L]^{n+}$ variam de 0,28 a 0,89, e os de $Ru^{3+/2+}$ são cerca de 0,8 V maiores. A alteração da força redutora é consistente com a variação da ΣE_L e segue a sequência: $pz > acpy > py > 4-pic > NO_2^- > Cl^-$. O alto valor do coeficiente de correlação entre E_{obs} e ΣE_L indica que os E_L do ligante podem ser usados para a previsão dos potenciais de redução do $Ru^{III/II}$ e $NO^{+/0}$.

Agradecimentos

¹ Ignarro, L. *Nitric Oxide: Biology ad Photobiology*, San Diego, California, USA. 1. Ed. Academic Press, **2000**.

²Tfouni, E. Krieger, M., Mcgarvey, B. R. Franco, D. W. Coord. . *Chem.*, R. **2003**. 236, 57.

³ Lever, A.B.P. *Inorg.Chem.* **1990**, 29, 1271.

⁴ Pipes, D. W.; Thomas, J. M. *Inorg.Chem.* **1984**, 23, 2466.